

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

BEST AVAILABLE COPY

(11)Publication number : 04-149194

(43)Date of publication of application : 22.05.1992

(51)Int.Cl. C07J 9/00
A23D 7/00
A23L 1/035
A61K 7/00
A61K 47/24
A61K 47/28
C07F 9/10

(21)Application number : 02-271155

(71)Applicant : NIPPON FINE CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 08.10.1990

(72)Inventor : SAKAKIBARA TOSHIYUKI
UENO TOSHIYA
NANBA YUKIHIRO

(54) LECITHIN-STEROL COMPLEX AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A lecithin-sterol complex obtained by removing an organic solvent from an organic solvent solution containing a lecithin and a sterol uniformly dissolved in the organic solvent and simultaneously precipitating lecithin and sterol.

USE: Useful as a lecithin substitute in the field of medicines, cosmetics, foods, feeds, coating compounds, agricultural chemicals, etc., having much more excellent emulsifying activity and dispersing activity than lecithin with only a slight smell.

PREPARATION: A lecithin (e.g. soybean lecithin or egg yolk lecithin) and a sterol (e.g. cholesterol) are uniformly dissolved in an organic solvent such as pentane to give an organic solvent solution, which is fed to a tubular heating container at a fixed rate, heated in the heating container to evaporate the organic solvent, made into a mixture of solid substances and vapor of the organic solvent. The mixture is introduced at high speed to a vacuum chamber under ≤ 300 mmHg and the organic solvent is instantly vaporized to dry the solid substances.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-149194

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)5月22日

C 07 J 9/00
A 23 D 7/00
A 23 L 1/035

5 0 0

7180-4C
7229-4B
6977-4B※

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全8頁)

⑮ 発明の名称 レシチン-ステロール複合体及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-271155

⑰ 出 願 平2(1990)10月8日

⑱ 発 明 者 梶 原 敏 之 兵庫県高砂市伊保町梅井318-3 日本精化株式会社研究所内

⑲ 発 明 者 上 野 敏 哉 兵庫県高砂市伊保町梅井318-3 日本精化株式会社研究所内

⑳ 発 明 者 難 波 幸 弘 兵庫県高砂市伊保町梅井318-3 日本精化株式会社研究所内

㉑ 出 願 人 日本精化株式会社 大阪府大阪市中央区備後町2丁目4番9号

㉒ 代 理 人 弁理士 三 枝 英二 外2名

最終頁に続く

明 細 書

発明の名称 レシチン-ステロール複合体及びその製造方法

特許請求の範囲

① レシチンとステロールとが有機溶媒中に均一に溶解している有機溶媒溶液から有機溶媒を除去してレシチンとステロールを同時に析出せしめて得られたレシチン-ステロール複合体。

② レシチンとステロールとを有機溶媒中均一に溶解させた後、該有機溶媒を噴霧乾燥により除去してレシチンとステロールとを同時に析出せしめることを特徴とするレシチン-ステロール複合体の製造方法。

③ レシチンとステロールとを有機溶媒中均一に溶解させた有機溶媒溶液を管状加熱器内に一定速度で供給し、該加熱器内で加熱して有機溶媒を蒸発させて実質的に固形分と有機溶媒の蒸気との混合物とし、この混合物を高速で300

mmHg以下の真空室に導入し、瞬間的に有機溶媒を揮散させて固形分を乾燥することを特徴とするレシチン-ステロール複合体の製造方法。

④ 請求項①記載のレシチン-ステロール複合体を有効成分として含有することを特徴とする化粧料。

⑤ 請求項①記載のレシチン-ステロール複合体を有効成分として含有することを特徴とする医薬品。

⑥ 請求項①記載のレシチン-ステロール複合体を有効成分として含有することを特徴とする食品。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、レシチン-ステロール複合体に関する。

従来技術とその課題

大豆、卵黄等から得られるレシチンは、一分子

特開平4-149194(2)

中に親水基と親油基とを有する両親媒性の界面活性剤で、医薬品、化粧品、食品、飼料、塗料、農薬等の広い分野で乳化剤として使用されている。該レシチンは、天然の界面活性剤としても貴重な素材である。

しかしながら、レシチンは、乳化力が一般の合成乳化剤より劣るために単独で乳化剤として用いられることは希で、通常各種合成乳化剤と併用されて用いられる。そのためにレシチンの本来有する特性、例えば化粧品や食品に使用した場合皮膚や舌での感触の違和感を緩和する等の特性が損なわれてしまう。また、レシチンは初期水和性に乏しく、水中で分散し難く、十分に分散させたとしても、粒度のばらつきが大きいため沈殿が生じ易い。更に、レシチンには好まれざる特有の味及び臭いがあり、使用量に限度がある。

そこで、上記欠点を改善するために種々の手段が尽くされている。

ず、レシチンをステロールとの複合体とすることにより乳化力及び分散力の改善されたレシチン-ステロール複合体を提供すること及びその製造法を提供することにある。

即ち本発明は、レシチンとステロールとが有機溶媒中に均一に溶解している有機溶媒溶液から有機溶媒を除去してレシチンとステロールを同時に析出せしめて得られたレシチン-ステロール複合体に係るものである。

本発明者の研究によれば、レシチンとステロールとを有機溶媒に均一に溶解させておき、そこから有機溶媒のみを除去してレシチンとステロールとを同時に析出せしめると、レシチン分子が親水基、また親油基を同方向に規則的に配列した状態でステロール分子との複合体を形成することが見出された。該複合体は、乳化力に著しく優れ、単独で乳化剤として使用できる。また水分散性に優れ、水に加えた時初期水和性がよく長期に亘り分

例えば、レシチンを高純度精製する方法〔J. Am. Oil Chem. Soc., 58, 886 (1981)〕、レシチンを酵素又は酸を用いて部分的に加水分解反応させてリソレシチンにする方法（オランダ国特許願第6809971号、英国特許第1215868号）等が行われている。しかし、前者の場合、味及び臭いが若干改善されるものの乳化力や分散力は改善されず、しかも著しくコスト高となる欠点があり、また後者の場合、乳化力及び分散力は改善されるが血中に投与すると溶血作用を示し、食品に添加すると味が悪化する等して適用できない分野が出て来る。

また、酵素反応を利用してレシチンの一部をホスファチジルグリセロールにする研究も進められているが、医薬品、食品等の分野へ利用するには安全性の面で多くの問題がある。

課題を解決するための手段

本発明の目的は、化学反応や酵素反応を利用せ

散状態を良好に保持できる。しかも該複合体は、レシチン特有の味及び臭いが減少し、各種用途での利用価値及び範囲が増大する。

上記本発明レシチン-ステロール複合体の顕著な効果は、単にレシチンとステロールとを混合しただけでは得られない。殊に、レシチンとステロールとは、前者がO/W型エマルジョンを作り、後者がW/O型エマルジョンを作るという相反する性質を有するために単に混合するだけでは共用はできない。上記効果は、レシチン分子を親水基は親水基同士、また親油基は親油基同士となるように同方向に規則的に配列させた状態でステロールとの複合体として始めて得られるものである。

斯かる複合体は、レシチンとステロールとが均一に溶解した有機溶媒溶液から、両者を同時に析出させることにより得られる。レシチンとステロールを同時に析出させるには、例えば上記有機溶媒溶液を噴霧乾燥して有機溶媒を除去したり、ま

た上記有機溶媒溶液を管状加熱器に一定速度で供給し、該加熱器内で加熱して有機溶媒を蒸発させて実質的に固形分と有機溶媒の蒸気との混合物とし、この混合物を高速で真空室に導入し、瞬間的に有機溶媒を揮散させたりすることにより行うことができる。しかし、上記有機溶媒溶液を再結晶法や再沈殿法に供したのではレシチンとステロールが順々に析出して目的の複合体を得ることはできない。

本発明において使用されるレシチンとしては、例えば、大豆レシチン、卵黄レシチン等の天然レシチン、これらレシチンの水素添加物等を例示することができる。

本発明において使用されるステロールとしては、例えばコレステロール、シトステロール、エルゴステロール、コレステロールアセテート、ジヒドロコレステロール、フィトステロール、スチグマステロール、カンベステロール等のステロール誘

導の1～100重量倍程度、好ましくは5～50重量倍程度とするのがよい。

本発明レシチン-ステロール複合体は、例えば次のように製造され得る。

まず、レシチンとステロールとを上記有機溶媒に溶解せしめる。一般には該成分物質は比較的容易に有機溶媒に溶解し得るが、加温、攪拌等の手段を用いれば更に効率がよい。

得られた溶液を二流体型、ディスク型等の噴霧乾燥装置、好ましくは溶媒回収型のものを用いて噴霧乾燥することにより目的とするレシチン-ステロール複合体を粉末、油、半固形の状態で得ることができる。一般には粉末状に得られる均一系混合物が膨潤速度の面から好ましく、その粒子系はなるべく小さい方が望ましい。

また、本発明レシチン-ステロール複合体は、第1図に示すフローシートに従って製造することもできる。

特開平4-149194(3)

導体を例示することができる。ステロールの配合比としては、レシチンに対して0.5～80重量%程度、より好ましくは5～60重量%程度とするのがよい。

上記したレシチン及びステロールを溶解させる有機溶媒としては、レシチンとステロールの両者を同時に溶解し得るものであれば特に制限されない。具体的には、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール等の低級アルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類等を挙げることができる。有機溶媒は単独で或いは2種以上を併用して使用できる。有機溶媒の使用量は特に制限されず、脂質の有機溶媒への溶解度に応じて広い範囲から適宜選択すればよいが、工業的規模への適用性等を考慮すると、通常使用する脂質

まず、レシチンとステロールとの有機溶媒溶液を調製する。例えば、原液タンク(1)にレシチン及びステロールを有機溶媒と共に投入して均一に溶解すればよい。溶解時に、必要に応じて加熱してもよい。

次いで、原液タンク(1)中の溶液は、必要に応じて予熱器(図示せず)で予熱された後、加熱管(2)に一定速度で供給される。供給方法は特に制限されないが、例えば、ポンプ等を使用して一定速度で供給すればよい。供給速度は、後記する加熱された蒸気と固形分の混合物の流速や加熱管(2)の径に応じて広い範囲から適宜選択できるが、通常1～100ℓ/h程度、より好ましくは5～50ℓ/h程度とすればよい。加熱管(2)は、図示しないが、例えばスチームによる加熱、温水加熱、電熱加熱等により外部から加熱できるようにされている。加熱温度は、使用する有機溶媒の沸点よりも高い温度であれば特に制限されな

特開平4-149194(4)

いが、通常該有機溶媒の沸点よりも5～100℃程度、より好ましくは5～50℃程度高くすればよい。

加熱により、加熱管(2)内に供給される溶液中の有機溶媒は加熱されて蒸発し、従って該溶液は加熱された蒸気とレシチン及びステロール(以下「固形分」という)との混合物になる。この時固形分には、有機溶媒が僅かに残存している。

次いで、加熱された蒸気と固形分の混合物は、加熱管(2)の出口から減圧状態の真空室(3)へ導入される。導入により、固形分中に残存している僅かな有機溶媒は瞬間的に蒸発し、固形分中には、有機溶媒が実質的に残存しなくなる。

真空室(3)の真空度は、通常300mmHg以下程度、好ましくは5～300mmHg程度、より好ましくは5～100mmHg程度とするのがよい。これにより、加熱された蒸気と固形分との混合物は、通常音速の1/10以上程度、好ま

しくは100m/sec以上、より好ましくは音速以上程度の速度で真空室(3)内へ導入される。真空度が300mmHgより低くなると、加熱管(2)内部が詰まったり、得られる粉末中の有機溶媒の残存量が多くなるか或いは粉末の粒径が大きくなって、その水和性が低下したり、原料ロスが多くなったりする。真空室(3)を真空状態とするための真空ポンプ(7)は、例えば、凝縮器(4)を介して真空室(3)に接続すればよい。

上記のようにして瞬間真空乾燥された固形分は、例えば真空室(3)下部の容器(6)に回収される。このようにして、本発明レシチン-ステロール複合体を粉末状で得ることができる。該粉末の粒径は、通常100～2000μm程度であり、これを粉砕機にかけて更に粒度の小さいものにすることもできる。一方、揮散した有機溶媒の蒸気は凝縮器(4)中で液化されて回収タンク(5)に貯蔵され、回収される。

本発明では、第1図に示すような、溶液を瞬間真空乾燥させる装置として、例えば商品名「クラックス」(ホソカワミクロン製)等の市販されている瞬間真空乾燥システムを使用できる。この装置によれば、成分が加熱される時間が30秒～2分程度と非常に短いため、熱に不安定なレシチンを用いても差支えない。

本発明レシチン-ステロール複合体は、特に従来レシチンが使用される分野、例えば医薬品、化粧品、食品、その他飼料、塗料、農薬等の一般工業等の分野においてレシチンの代替物として良好に使用され得る。

また、本発明複合体は、レシチンに比し、著しく乳化力及び分散力に優れ、臭味及び臭いが少ないために、従来レシチンを使用するときのように合成乳化剤と併用することなく使用され得るし、使用量の上限も著しく広げ得る。

実施例

以下実施例及び比較例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確なものとす。

実施例1

ホスファチジルコリン30%、ホスファチジルエタノールアミン25%及びホスファチジルイソシトール20%を含有するツル-レシチン工業製の水添大豆レシチン4gとコレステロール1gとをクロロホルム100mlに溶解させた後、噴霧乾燥装置(東京理化学機械製、スプレードライヤーSD-1型)で噴霧乾燥した。噴霧空気圧力は1.5kg/cm²、送液速度は5g/分、チャンバー入口温度は65℃、出口温度は40℃とした。このようにして得られた本発明レシチン-コレステロール複合体は、均質な白色粉末であり、複合体中のレシチン含量をリン定量により測定した結果80%、またコレステロール含量を「イアトロリボTC」(ヤトロン社製コレステロール測定キット)により測定したところ20%であった。

得られた複合体のHLB値（親水性－親油性均衡値、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートを対称として測定した）が1.1なのに対して用いたレシチンが1.2であり、複合体形成により親油性界面活性剤化していることが判った。

また、得られた複合体を赤外スペクトル及びNMRスペクトルで分析したところレシチンとコレステロールとを単に混合したものと差がなく、レシチンとコレステロールとも化学反応していないことが認められた。

次に、得られた複合体0.3gを水10mlに加え、ボルテクスミキサーにて振盪して1.3ミクロンから2.7ミクロンの範囲で2.0ミクロンに中心を持って正規分布した粒度分布のレシチン－コレステロール複合体の分散液を得た。この分散液の分散状態は、長期に亘り、安定に保持され、50℃30日間の静置安定性テストでも沈殿物は生じなかった。

上記溶液をクラックスシステムの原液タンク

(1)に投入し、送液量：12ℓ/gで加熱管(2)へ供給した。この時、加熱管(2)の外部に設けられた熱交換器の温度70℃で、及び加熱管(2)出口に接続された真空室(3)の真空度を60～70mmHgに設定した。加熱管(2)内で形成されたクロロホルム蒸気とレシチン及びコレステロールとの混合物は、音速の1/10以上の速度で真空室(3)へ流出した。溶液を加熱管(2)へ供給し始めてから40分後、白色微粉末の本発明レシチン－コレステロール複合体950gを得た（原料回収率95％）。

この白色粉末0.3gを水10mlに加え、日音医理科機器製作所製「ヒスコトロン器」にて攪拌してレシチン－コレステロール複合体の分散液を得た。この分散液を同様にして攪拌して得たレシチン0.24g/10ml水、レシチン0.24g+コレステロール0.06g/10ml水、及びコ

特開平4-149194(5)

比較例1

実施例1に用いたのと同じ水添大豆レシチン0.24gを水10mlに加え、ボルテクスミキサーにて振盪し、得られた分散液を放置すると、室温では1.5日間、50℃では0.5日間で沈殿が生じ、レシチンが遊離してきた。

また、上記水添大豆レシチン0.24gとコレステロール0.06gを水10mlに加え、ボルテクスミキサーにて振盪し、得られた分散液を放置すると、すぐにコレステロールの沈殿が生じた。

実施例2

実施例1に用いたのと同じ水添大豆レシチン600gとコレステロール257gとをクロロホルム8.57ℓに溶解し、第1図に示す瞬間真空乾燥装置「CRUX 8B型」〔ホソカワミクロン㈱製、以下「クラックスシステム」という〕を用いて、本発明のレシチンとコレステロールとの複合体を製造した。

コレステロール0.06g/10ml水分散液と性質比較した結果を第1表に示す。第1表から本発明レシチン－コレステロール複合体が非常に安定な分散液を作ることには明らかである。

表 1

	粒 度 分 布	経 時 安 定 性		臭い	味
		室温	50℃		
レシチン-コレステロール複合体	0.5~0.84ミクロンの範囲で0.67ミクロンを中心とした正分布	6ヶ月後も沈殿なし	3ヶ月後も沈殿なし	小	マイルド
レシチン	2.1~3.8ミクロンの範囲で3.0ミクロンを中心とした正分布	3日後に沈殿生じた	3日後に沈殿生じた	大	悪い
レシチン+コレステロール	"	1時間後に沈殿が生じた	-	大	悪い
コレステロール	分散性なし	-	-	無し	無し

表 2

	乳 化 能
レシチン-コレステロール複合体	乳化液は非常に安定でレシチン層と水層、流動パラフィン層と水層が分離することがなく、室温では1年後、50℃では6ヶ月後でも均一層であった。
レシチン	均一な乳化液が得られたが、室温静置で3日、50℃静置では1日で流動パラフィン層の分離が見られた。
レシチン+コレステロール	状態はレシチンの場合と同じだが、乳化直後にコレステロールの沈殿が生じた。

特開平4-149194(6)

また、上記で得られた白色粉末0.4gに流動パラフィン3gと水7gを加え、ボルテクスミキサーにて振盪して乳化液を得た。この乳化液をレシチン0.24g、レシチン0.24g+コレステロール0.06gを同様にして振盪して得られた乳化液と比較して、本発明レシチン-コレステロール複体の乳化能をテストした。その結果を第2表に示す。第2表からレシチン-コレステロール複体の乳化能が格段に優れていることは明らかである。

実施例3

実施例2で得られたレシチン-コレステロール複体を用いて下記組成の化粧クリームを作成した。

レシチン-コレステロール複体	3.00
ビタミンEアセテート	0.10
ステアリルグリチルリチン酸	0.05
スクアラン	5.00
コラーゲン水溶液	2.00
グリセリン	10.00
メチルパラベン	0.20
プロピルパラベン	0.10
カーボポール	0.50
水	79.05

(単位：重量部)

得られた化粧クリームは、本発明複体の代わりにレシチンを用いた一般的な化粧クリームに比べて感触が滑らかで、特に皮膚へののび及び保湿

感に優れたものであった。

また、得られた化粧クリームは、50℃で3ヶ月間放置後も、その性状や感触に全く変化が認められなかった。一方、上記一般的な化粧クリームは、50℃で3ヶ月間放置後には性状及び感触に劣化が見られ、しかも臭気がした。

実施例4

実施例2で得られたレシチン-コレステロール複合体を用いて下記組成の化粧ローションを作成した。

レシチン-コレステロール複合体	2.00
ヒアルロン酸ナトリウム	0.20
1-3ブチレングリコール	5.00
メチルパラベン	0.20
水	92.60

(単位：重量部)

得られた化粧ローションは、本発明複合体の代わりにレシチンを用いた一般的な化粧ローション

食塩	1.50
モノグリセリド	1.50
レシチン-フィトステロール複合体	1.50
デヒドロ酢酸ソーダ	7.00
BHA	7.00
β-カロチン(30%懸濁液)	1.50
アンナトエキス(30%懸濁液)	7.00
ビタミンA(30万 I. U./g)	1.50

(単位：重量部)

得られたマーガリンは、風味及び保存性とも良好で、レシチンを用いた一般的なマーガリンのようなレシチン臭がほとんどしなかった。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明方法の一例を示すフローシートである。

- (1) …原液タンク
- (2) …加熱管
- (3) …真空室

特開平4-149194(7)

に比して皮膚へののび及びしっとり感に優れたものであった。

また、得られた化粧ローションは、50℃で3ヶ月間放置後も、その粘性、性状及び使用感に全く変化が認められなかった。一方、上記一般的な化粧ローションは、50℃で3ヶ月間放置後には使用できない状態となった。

実施例5

実施例2において、水添大豆レシチン及びコレステロールの代わりに食用レシチン(ツル-レシチン工業製「S-L P ホワイト」)及びフィトステロールを用いる以外は同様にしてレシチン-フィトステロール複合体を得た。

得られたレシチン-フィトステロール複合体を用いて下記組成のマーガリンを作成した。

食用油脂	60.00
脱脂粉乳	1.00
水	10.50

- (4) …凝集器
- (5) …溶剤回収タンク
- (6) …粉体回収容器
- (7) …真空ポンプ

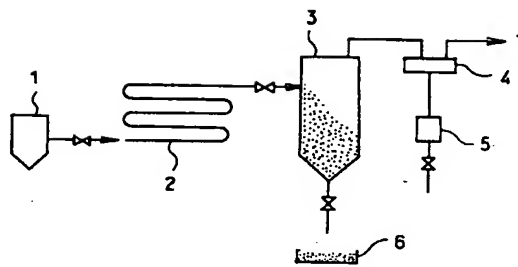
(以上)

代理人 弁理士 三枝 英二



特開平4-149194(8)

第 1 図



第1頁の続き

©Int. Cl.⁵

A 61 K 7/00

47/24

47/28

C 07 F 9/10

識別記号

庁内整理番号

E

9051-4C

H

9051-4C

9051-4C

H

7624-4C

H

7624-4C

A

7731-4H

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED TEXT OR DRAWING~~
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ ~~LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT~~
- ☒ ~~REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY~~
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.